(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international





(43) Date de la publication internationale 20 décembre 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 01/96474 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷:

C08L 77/00, 101/00,

77/02, 77/06, C08G 83/00, 81/00, 69/48

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP01/06736

(22) Date de dépôt international: 15 juin 2001 (15.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 00/07706 16 juin 2000 (16.06.2000) FI

- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-DIA ENGINEERING PLASTICS S.R.L. [IT/IT]; Via 1° Maggio, 80, I-20020 CERIANO LAGHETTO (IT).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): PEDUTO, Nicolangelo [IT/IT]; Via Mazzucchelli 11, I-20031 CE-SANO MADERNO (IT). SPERONI, Franco [IT/IT]; Via Monte Rosa 11, I-ITALIE CERIANO LAGHETTO (IT). ZHANG, Haichun [CN/IT]; Viale Rimembranze n. 2, I-21047 SARONNO (IT).
- (74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; RHODIA SER-VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon BP 62, F-69192 SAINT-FONS CEDEX (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont recues
- entièrement sous forme électronique (sauf la présente page de couverture) et disponible sur demande auprès du Bureau international

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

- **(54) Title:** MODIFIED POLYAMIDES, COMPOSITIONS BASED ON SAME AND MACROMOLECULAR COMPOUNDS USED TO OBTAIN THEM
- (54) Titre: POLYAMIDES MODIFIES, COMPOSITIONS A BASE DE CES POLYAMIDES ET COMPOSES MACROMOLE-CULAIRES UTILES POUR LEUR OBTENTION
 - **(57) Abstract:** The invention concerns polyamides modified by a multifunctional compound. Finished articles formed from said polyamides or from compositions based on said polyamides exhibit excellent mechanical properties, and a very good surface appearance. The modified polyamide is obtained by mixing in melted form a polyamide and a polyamide macromolecular compound comprising star-shaped or H-shaped macromolecular chains.
 - (57) Abrégé: L'invention concerne des polyamides modifiés par un composé multifonctionnel. Les articles finis mis en forme à partir de ces polyamides ou de compositions à base de ces polyamides présentent d'excellentes propriétés mécaniques, ainsi qu'un très bon aspect de surface. Le polyamide modifié selon l'invention est obtenu par mélange en fondu d'un polyamide et d'un composé macromoléculaire polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H.



10

15

20

25

30

35

POLYAMIDES MODIFIES, COMPOSITIONS A BASE DE CES POLYAMIDES ET COMPOSES MACROMOLECULAIRES UTILES POUR LEUR OBTENTION.

La présente invention concerne des polyamides modifiés par un composé multifonctionnel. Les articles finis mis en forme à partir de ces polyamides ou de compositions à base de ces polyamides présentent d'excellentes propriétés mécaniques, ainsi qu'un très bon aspect de surface. L'invention concerne également un composé macromoléculaire utile pour l'obtention de ces polyamides.

Dans le domaine des plastiques techniques, on cherche souvent à modifier les compositions polymères afin de conférer des propriétés intéressantes aux articles mis en forme à partir de ceux-ci ou de compositions les comprenant. Les propriétés mécaniques et l'aspect de surface des articles sont des exemples de propriétés observées sur les articles.

Les compositions polymères comprennent souvent des charges destinées à modifier les propriétés mécaniques ou à diminuer les coûts du matériau. Si les charges sont présentes en grande quantité, l'aspect de surface des articles obtenus peut devenir insatisfaisant.

Le brevet FR 98 15878 (2 743 077) décrit des compositions comprenant des charges et un polyamide modifié par un composé multifonctionnel. Le polyamide présente au moins en partie une structure macromoléculaire en forme d'étoile avec des motifs de répétitions de type polyamide 6. De tels composés sont appelés polyamides étoiles. Ces polyamides présentent une fluidité élevée, ce qui permet d'augmenter le taux de charge dans la composition sans détérioration de l'aspect de surface, c'est-à-dire sans que les charges puissent être observées à la surface des articles. Le polyamide est obtenu par copolymérisation d'un composé multifonctionnel avec des monomères de type amino-acides ou lactames. Le brevet décrit l'utilisation de mélanges de ces compositions avec du polyhexaméthylène adipamide, comme matrices de compositions contenant des charges.

Les articles réalisés à partir de compositions comprenant une charge et une matrice constituée d'un polymère modifié conformément à ces documents présentent de bonnes propriétés mécaniques, et une surface qui ne laisse pas apparaître les charges. Toutefois l'aspect de surface est terne.

Dans de nombreux domaines, par exemple dans le domaine de la carrosserie automobile, on cherche à obtenir des articles dont l'aspect de surface est brillant ou à la surface desquels on observe une bonne réflexivité de la lumière.

La présente invention a pour objectif de proposer un polyamide modifié nouveau, qui, lorsqu'il est utilisé comme matrice avec des charges, permet d'obtenir des articles

dont les surfaces présentent une bonne réflexivité. L'invention a donc également pour objectif de proposer des compositions chargées présentant un excellent aspect de surface. L'invention propose également un procédé d'obtention de telles compositions.

L'invention a aussi pour objet de proposer un composé macromoléculaire pouvant être utilisé dans des compositions polymères, et plus particulièrement dans des compositions polyamides, et qui leur confère des propriétés modifiées.

A cet effet l'invention propose en premier lieu un polyamide modifié obtenu par mélange en fondu d'au moins les deux composés suivants :

• Composé A : un polyamide présentant des unités récurrentes dont les formules sont choisies parmi les formules (I) et (II) suivantes:

les radicaux R₁, R₂, R₃ étant des radicaux hydrocarbonés, comportant éventuellement des hétéroatomes

- Composé B : un composé macromoléculaire polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, susceptible d'être obtenu par un procédé choisi parmi les deux procédés suivants :
 - Procédé A: copolymérisation d'un lactame et/ou d'un aminoacide avec un composé multifonctionnel et éventuellement des composés bifonctionnels ou monofonctionnels,
 - Procédé B: mélange en fondu d'un composé multifonctionnel et d'un polyamide du type de ceux obtenus par polycondensation de lactames et/ou d'aminoacides,

le composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques, la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel dans le composé B étant supérieure à 4%.

Les chaînes macromoléculaires étoiles ou H comportent un cœur et au moins trois branches polyamides. Les branches sont liées au cœur par une liaison covalente, par l'intermédiaire d'un groupement amide ou d'un groupement d'une autre nature. Le cœur est un composé chimique organique ou organométallique, de préférence un composé hydrocarboné comportant éventuellement des hétéroatomes et auguel sont 35 reliées les branches. Les branches sont des chaînes polyamides. Elles peuvent présenter des branchements, c'est notamment le cas pour les structures en H. Les

10

15

5

20

25

30

10

15

chaînes polyamides constituant les branches sont de préférence du type de celles obtenues par polymérisation des lactames ou aminoacides, par exemple de type polyamide 6. A titre indicatif des composés présentant une structure dite "H" sont par exemple décrits dans le document US 5959069.

Le composé B comprend éventuellement, outre les chaînes étoiles, des chaînes macromoléculaires polyamides linéaires. Le rapport en poids entre la quantité de chaînes étoiles dans la matrice et la somme des quantités de chaînes étoiles et linéaire est compris entre 1 et 0,1, bornes incluses. Il est de préférence compris entre 0,9 et 0,6.

Le procédé de mélange en phase fondue consiste à mettre en présence les composés à une température supérieure à la température de fusion du moins fusible d'entre-eux. Cette température est de préférence supérieure à 250°C.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux le mélange en phase fondue est réalisé à l'aide d'un dispositif d'extrusion, par exemple un dispositif à vis simple ou à double vis.

De tels dispositifs sont couramment utilisés dans les domaines de la formulation des plastiques techniques et sont bien connus de l'homme du métier. Ils sont adaptés au mélange en phase fondu des composés A et B et à la mise en œuvre du procédé B.

20 Une des caractéristiques des polyamides selon l'invention est la concentration équivalente molaire en fonctions terminales du composé B. Cette grandeur est représentative de la quantité de modificateur introduite, par rapport aux unités récurrentes linéaires ou aux monomères conduisant à des unités récurrentes linéaires. Cette grandeur, notée a, est définie des deux manières suivantes, selon le procédé 25 d'obtention du composé B:

- Procédé A:
$$\alpha=f*\frac{m_C/M_C}{0.9*\frac{m_L}{M_L}+\frac{m_C}{M_C}}$$
- Procédé B: $\alpha=f*\frac{m_C/M_C}{\frac{m_P/M_C}{M_P/M_C}+\frac{m_C/M_C}{M_C}}$

- Procédé B:
$$\alpha = f * \frac{m_C}{M_C} / M_C$$

dans laquelle:

- f est le nombre de fonctions réactives du composé multifonctionnel
- 30 m_L est la masse de lactame et/ou aminoacide utilisé pour l'obtention du composé B selon le procédé A

WO 01/96474 PCT/EP01/06736

4

 m_{PA} est la masse de polyamide utilisé pour l'obtention du composé B selon le procédé B

- m_C est la masse de composé multifonctionnel utilisé pour l'obtention du composé B selon les procédés A ou B.
- M_L est la masse molaire du lactame et/ou aminoacide
- M_{PA} est la masse molaire d'une unité récurrente du polyamide utilisé pour l'obtention du composé B selon le procédé B
- M_C est la masse molaire du composé C.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel dans le composé B est supérieure à 8%.

On définit également une concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel par rapport aux composés A et B. Cette grandeur est représentative de la quantité de modificateur introduite dans le mélange des composés A et B. Cette grandeur, notée β, est définie des deux manières suivantes, selon le procédé d'obtention du composé B:

$$\beta = \frac{\alpha * \frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}}$$

20 dans laquelle

- m_B, et m_a sont respectivement les masses des composés B et A.
- M_A une masse molaire caractéristique du composé A, M_A étant égale à la masse molaire d'une unité récurrente de polyamide représenté par la formule (II), M_A étant égale à la moitié de la masse molaire d'une unité récurrente de polyamide représenté par la formule (I)
- M_B est une masse molaire caractéristique du composé B, M_B étant égale à la masse molaire de l'unité récurrente correspondant au lactame et/ou aminoacide utilisé pour le procédé A, M_B étant égale à la masse molaire d'une unité récurrente de polyamide utilisé pour le procédé B.

30

25

5

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel par rapport aux composés A et B est supérieure à 1%.

10

15

20

25

30

35

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention le composé B présente un indice de fluidité mesuré selon la norme ISO 1133 à 275°C sous 100 g de charge supérieur à 100 g/10 min.

Selon une autre caractéristique préférentielle la proportion pondérale de composé A dans les mélange de composé A et B est supérieure à 50%.

Le composé A peut être avantageusement choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 66, le polyamide 6.12, le polyamide 4.6, le polyamide 6.10, le polyamide 6.36, le polytéréphtalamide, leurs mélanges et copolymères.

Selon un mode préférentiel de l'invention, le composé A est un polyamide 6 ou 66 comprenant au moins 95% en mole de motifs récurrents respectivement du PA 6 ou du PA 66. En particulier le composé A peut comprendre des motifs récurrents respectivement du PA 66 ou du PA6.

Selon le mode de réalisation particulier où le composé A est un polyamide du type de ceux dont les unités récurrentes sont représentées par la formule (I), le polyamide modifié présente d'excellentes propriétés thermomécaniques, ainsi qu'une fluidité importante. Les polyamides modifiés selon ce mode de réalisation ou les compositions comprenant ces polyamides présentent en particulier une température de déformation sous charge élevée.

Cette propriété entre autres peut rendre le matériau apte à supporter des procédés de mise en peinture par cataphorèse. Les compositions sont donc particulièrement adaptées pour la réalisation de pièces de carrosserie.

L'invention concerne aussi des compositions comportant des charges, de préférence des charges minérales, et une matrice constituée du polyamide modifié. La proportion pondérale des charges dans la composition est de préférence comprise entre 25 et 80 %. Les compositions chargées peuvent être réalisées par introduction des charges en fondu dans un dispositif d'extrusion, lors de la réalisation du mélange des composés A, B ou ultérieurement par refusion ou extrusion d'un polyamide modifié obtenu par mélange des composés A, B.

Les charges minérales préférées sont choisies parmi les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres de céramiques, le talc, le kaolin, la wollastonite, les argiles exfoliées.

Les compositions peuvent contenir d'autres additifs tels que des ignifugeants, des lubrifiants, des stabilisants wollastoniques, des composés modificateurs de la résilience, les pigments, les colorants, les antioxydants, les plastifiants.

10

15

A titre d'exemple de composés ignifugeants, on peut citer le phosphore rouge, les dérivés de la mélamine tels que les mélamines phosphate, polyphosphate ou pyrophosphate, les composés halogénés, plus particulièrement bromés, les composés à base d'hydroxyde de magnésium.

A titre d'exemples de composés modificateurs de la résilience, on peut citer les élastomères, éventuellement greffés par de l'anhydride maléique, tels que les EPDM, les EPR, les SEBS, les élastomères silicones, les caoutchoucs nitriles.

Ces exemples n'ont aucun caractère limitatif.

De nombreux composés multifonctionnels peuvent être utilisés pour la réalisation de l'invention. Ces composés sont des composés organiques ou organo-métalliques présentant au moins trois fonctions chimiques réactives, toutes les fonctions réactives étant identiques. Ces fonctions sont choisies parmi les amines, les acide carboxyliques et leurs dérivés. Par fonction réactive, on entend une fonction susceptible de réagir avec une fonction terminale des chaînes polyamides des composés A et/ou B. Ces fonctions sont par exemple susceptibles de former des liaisons amides.

Les composés multifonctionnels peuvent être choisis parmi les composés présentant une structure arborescente ou dendritique

Les composés multifonctionnels peuvent également être choisis parmi les composés de formule (III)

$$R4 - A - X - H_m$$
 (III)

20

25

30

dans laquelle

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes, et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

- X est un radical
$$\begin{array}{ccc} -\mathrm{N} - & \mathrm{ou} & \begin{array}{ccc} & -\mathrm{O} \end{array}$$

- R₄ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
 - m est un nombre entier compris entre 3 et 8 (bornes incluses)

Selon encore une autre caractéristique préférée, le radical R₄ est soit un radical cycloaliphatique tel que le radical tétravalent de cyclohexanonyle, soit un radical 1,1,1-triyle-propane, 1,2,3-triyle-propane.

Comme autres radicaux R₄ convenables pour l'invention on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyle substitués ou non, les

10

20

25

30

radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyle ou cyclohexadinonyle, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

Le radical A est, de préférence, un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthyle, propyle ou butyle, ou un radical polyoxyalkylènique tel que le radical polyoxyéthylènique.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le nombre m est supérieur à 3 et avantageusement égal à 3 ou 4.

La fonction réactive du composé multifonctionnel représentée par le symbole X-H est une fonction capable de former une fonction amide.

A titre d'exemple de composés polyfonctionnels de formule III, on peut citer la 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, le

15 diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique de formule suivante :

$$\begin{array}{c} O \\ || \\ HO-C-H_2C \\ || \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ || \\ CH_2^-C-OH \\ CH_2^-C-OH \\ CH_2^-C-OH \\ \end{array}$$

ou les composés provenant de la réaction du triméthylol propane ou du glycérol avec l'oxyde de propylène et amination des groupes hydroxyles terminaux, ces derniers composés sont commercialisés sous le nom commercial JEFFAMINES T® par la société HUNTSMAN, et ont comme formule générale :

Dans laquelle:

- -R₄ représente un radical 1,1,1-triyle propane, ou 1,2,3-triyle propane,
- A représente un radical polyoxyéthylénique.

Des exemples de composés multifonctionnels pouvant convenir sont notamment cités dans le document US 5346984, dans le document US 5959069, dans le document WO 9635739, dans le document EP 672703.

WO 01/96474 PCT/EP01/06736

8

On cite plus particulièrement:

Les nitrilotrialkylamines, en particulier la nitrilotriéthylamine, les dialkylènetriamines, en particulier la diéthylènetriamine, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines,

5 l'alkylène étant de préférence l'éthylène, la 4-aminoéthyl-1,8,octanediamine.

On cite aussi les dendrimères de formule (II)

 $(R_2 N-(CH_2)_n)_2-N-(CH_2)_x-N-((CH_2)_n-NR_2)_2$ (II)

dans laquelle

R est un atome d'hydrogène ou un groupement -(CH₂)_n -NR¹₂ où

10 R^1 est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n - NR^2_2$ où

R² est un atome d'hydrogène ou un groupement -(CH₂)_n -NR³₂ où

R³ est un atome d'hydrogène ou un groupement -(CH₂)n -NH₂,

n étant un entier compris entre 2 et 6

x étant un entier compris entre 2 et 14.

n est de préférence un entier compris entre 3 et 4, en particulier 3, et x est de préférence un entier compris entre 2 et 6, de préférence compris entre 2 et 4, en particulier 2.

Chaque radical R peut être choisi indépendamment des autres. Le radical R est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupement -(CH₂)_n-NH2.

On cite aussi les composés multifonctionnels présentant 3 à 10 groupements acide carboxylique, de préférence 3 ou 4. Parmi ceux-ci on préfère les composés présentant un cycle aromatique et/ou hétérocyclique, par exemple des radicaux benzyl, naphtyl, anthracényl, biphényl et triphényl, ou les hétérocycles comme les pyridine, bipyridine, pyrrole, indole, furane, thiophène, purine, quinoléine, phénanthrène, porphyrine, phtalocyanine et naphtalocyanine. On préfère tout particulièrement l'acide 3,5,3',5'-

biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphtalocyanine, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, l'acide 1,3,5,7-naphtalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, plus particulièrement encore l'acide trimésique et
 l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique.

On cite aussi, les composés multifonctionnels dont le cœur est un hétérocycle présentant un point de symétrie, comme les 1,3,5-triazines, 1,4-diazines, la mélamine, les composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, des 1,4-pipérazines, des tétrathiafulvalènes. On cite plus particulièrement l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT).

L'invention concerne également un composé macromoléculaire nouveau, et pouvant notamment être utilisé pour l'obtention de polymères modifiés, par exemple pour

35

20

WO 01/96474 PCT/EP01/06736

l'obtention de polyamides modifiés. Le composé macromoléculaire comprend des chaînes macromoléculaires étoiles et éventuellement des chaînes macromoléculaires linéaires. Il est obtenu par copolymérisation d'un lactame et/ou d'un aminoacide avec un composé multifonctionnel et éventuellement des composés bifonctionnels ou monofonctionnels, le composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives choisies parmi les amines, de acides carboxyliques, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques, la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel dans le composé étant supérieure à 4%.

On préfère tout particulièrement les composés obtenus à partir de caprolactame. Selon une autre caractéristique on préfère le composés dont l'indice de fluidité mesuré selon la norme ISO 1133 à 275°C sous 100 g de charge est supérieure à 100 g/10 min.

Des composés multifonctionnels pouvant être utilisés pour leur obtention ont été décrits précédemment.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Composés utilisés:

5

10

25

30

35

20 <u>Composé A1</u>: un polyamide 66 de viscosité relative (acide formique) de 50, commercialisé par la société Rhodia Engineering Plastics.

Composé B1: un polyamide étoile préparé comme mentionné ci-dessous:

Une polymérisation est réalisée dans un autoclave chauffé et comprenant des moyens d'agitation.

11330 g de caprolactame et 1750 g de 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone sont ajoutés dans l'autoclave avec 350 g d'eau distillée.

Le composé de cyclohexanone et son procédé de synthèse sont décrits dans l'article "The Chemistry of Acrylonitrile II - Reactions with Ketones" JACS <u>64</u> 2850 (1942) de Herman Alexander Buison et Thomas W. Riener.

Le mélange, mis sous agitation, est chauffé à une température de 265°C sous 6 bars.

Il est maintenu à cette température et pression pendant 2 heures.

La pression est ensuite diminuée, puis un balayage de l'autoclave par l'azote est réalisé pendant des durées variables, tout en maintenant la température à 265°C.

Le composé macromoléculaire fondu obtenu est coulé dans un gros volume d'eau à 0°C, sous agitation. On obtient une poudre.

La poudre est lavée avec de l'eau distillée pendant environ 16 heures pour éliminer le caprolactame non polymérisé et séché à 100°C sous vide pendant 48 heures.

10

PCT/EP01/06736

On mesure l'indice de fluidité MFI: 202 g/10 min.

5 Composé B2: un polyamide étoile préparé comme mentionné ci-dessous:

Une polymérisation est réalisée dans un autoclave chauffé et comprenant des moyens d'agitation.

11300 g de caprolactame et 175g de 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)cyclohexanone sont ajoutés dans l'autoclave avec 350 g d'eau distillée.

Le composé de cyclohexanone et son procédé de synthèse sont décrits dans l'article "The Chemistry of Acrylonitrile II - Reactions with Ketones" JACS 64 2850 (1942) de Herman Alexander Buison et Thomas W. Riener.

Le mélange, mis sous agitation, est chauffé à une température de 265°C sous 6 bars.

15 Il est maintenu à cette température et pression pendant 2 heures.

La pression est ensuite diminuée, puis un balayage de l'autoclave par l'azote est réalisé pendant des durées variables, tout en maintenant la température à 265°C.

Le polymère fondu est ensuite extrudé sous forme de jonc puis refroidi rapidement à l'eau et découpé en granulés.

Ces granulés sont lavés avec de l'eau distillée pendant environ 16 heures pour éliminer le caprolactame non polymérisé et séché à 100°C sous vide pendant 48 heures.

On mesure l'indice de fluidité MFI: 25 g/10 min.

Composé B3: un polyamide 6 de viscosité relative (acide sulfurique) de 2,7, commercialisé par la société Rhodia Engineering Plastics.

25

20

10

Composé C: Wollastonite wicroll 10 PA.

Composé D: lubrifiant et noir de carbone

30 **Evaluations**

- Indice de fluidité MFI déterminé selon la norme ISO 1133 à 275°C sous 100 g de charge.
- 35 - L'aspect de surface est observé sur des éprouvettes en forme de plaques de 15 cm sur 10 cm, de 5 mm d'épaisseur. Deux critères sont évalués visuellement : l'observation de charges à la surface des plaques, et la réflexivité de la plaque.

Exemples

Les compositions sont obtenues par mélange en extrudeuse bi-vis de type WERNER et PFLEIDERER ZSK.

Les compositions réalisées sont détaillées dans le tableau I. Les proportions sont indiquées en pourcentages en poids dans la composition.

<u>Tableau i</u>

10

Composé	Exemple	Exemple	Exemple	Exemple
	1	2	3	4
A1	38,7	38,7	38,7	38,7
B1	20	0	0	0
B2	0	20	0	0
B3	0	0	20	0
С	40	40	40	40
D	1,3	1,3	1,3	1,3

Les propriétés sont mentionnées dans le tableau II

<u>Tableau II</u>

Propriété	Exemple	Exemple	Exemple	Exemple
	1	2	3	4
Observation des	NON	OUI	OUI	OUI
charges à la surface		,		
Reflexivité	OUI	NON	NON	NON
Concentration	20%	2%	0%	0%
équivalente molaire				
en fonctions réactives				
du composé				
multifonctionnel dans				
le composé B				
Concentration	7%	7%	0%	0%
équivalente molaire				
en fonctions réactives				
du composé				
multifonctionnel dans				
le mélange A et B	′			

Ces exemples montrent que des compositions à base de polyamide 66 modifiées par introduction en fondu polyamide étoile obtenu avec de fortes quantités de composé multifonctionnel ont un aspect de surface amélioré.

10

15

35

REVENDICATIONS

- Polyamide modifié obtenu par mélange en fondu d'au moins les deux composés suivants :
- Composé A : un polyamide présentant des unités récurrentes dont les formules sont choisies parmi les formules (I) et (II) suivantes:

les radicaux R_1 , R_2 , R_3 étant des radicaux hydrocarbonés, comportant éventuellement des hétéroatomes

- Composé B : un composé macromoléculaire polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, susceptible d'être obtenu par un procédé choisi parmi les deux procédés suivants :
 - Procédé A: copolymérisation d'un lactame et/ou d'un aminoacide avec un composé multifonctionnel et éventuellement des composés bifonctionnels ou monofonctionnels,
 - Procédé B: mélange en fondu d'un composé multifonctionnel ét d'un polyamide du type de ceux obtenus par polycondensation de lactames et/ou d'aminoacides,
- le composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques, la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel dans le composé B étant supérieure à 4%.
- 25 2. Polyamide modifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel dans le composé B est supérieure à 8%.
- Polyamide modifié selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la
 concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel par rapport aux composés A et B est supérieure à 1%.
 - 4. Polyamide modifié selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la proportion pondérale de composé A dans le mélange des composés A et B est supérieure à 50%.

- 5. Polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange en phase fondue est réalisé dans un dispositif d'extrusion.
- Polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que
 le procédé choisi pour obtenir le composé B est le procédé B, et en ce que le mélange en fondu est réalisé dans un dispositif d'extrusion.
 - 7. Polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé multifonctionnel présente une structure arborescente ou dendritique.
 - 8. Polyamide modifié selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le composé multifonctionnel est représenté par la formule (III)

$$R4 - \begin{bmatrix} A - X - H \end{bmatrix}_m$$
 (III)

dans laquelle

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes, et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

- R₄ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone,
 linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
 - m est un nombre entier compris entre 3 et 8, bornes incluses.
- Polyamide modifié selon la revendication 8 caractérisé en ce que le composé
 multifonctionnel est choisi parmi la 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)cyclohexanone,
 l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide amino caproïque)-1,3,5-triazine, la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.
- 10. Polyamide modifié selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le composé A est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 66, leurs copolymères et mélanges.

WO 01/96474 PCT/EP01/06736

10

25

30

11. Polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que composé B est obtenu par le procédé A, le lactame étant le caprolactame, ou par le procédé B, le polyamide étant du polyamide 6.

15

- 5 12. Composition comprenant une matrice et au moins une charge, caractérisée en ce que la matrice est un polyamide modifié selon l'une des revendications 1 à 11.
 - 13. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que la charge est choisie parmi les fibres de verre, les fibres de carbone, le kaolin, la wollastonite, le talc.
 - 14. Composition selon l'une des revendications 12 ou 13 caractérisée en ce que la proportion pondérale de charge est comprise entre 25 et 80%.
- 15. Composé macromoléculaire polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles et éventuellement des chaînes macromoléculaires linéaires, obtenu par copolymérisation d'un lactame et/ou d'un aminoacide avec un composé multifonctionnel et éventuellement des composés bifonctionnels ou monofonctionnels, le composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques, la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel dans le composé étant supérieure à 4%.
 - 16. Composé macromoléculaire selon la revendication 15 caractérisé en ce que l'indice de fluidité en phase fondu mesuré selon la norme ISO 1133 à 275°C sous charge de 100 g est supérieur à 100 g/10 min.
 - 17. Composé macromoléculaire selon l'une des revendications 15 à 16 caractérisé en ce que le composé multifonctionnel est un composé multifonctionnel selon les revendications 8 ou 9.
 - 18. Utilisation d'un composé macromoléculaire selon l'une des revendication 15 à 17 dans des compositions polymères.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte nal Application No PCI/EP 01/06736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L77/00 C08L101/00 C08L77/02 C08L77/06 C08G83/00 C08G81/00 C08G69/48 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. FR 2 766 197 A (NYLTECH ITALIA) Α 22 January 1999 (1999-01-22) FR 2 779 730 A (NYLTECH ITALIA) Α 17 December 1999 (1999-12-17) EP 0 672 703 A (DSM NV) Α 20 September 1995 (1995-09-20) cited in the application FR 2 743 077 A (NYLTECH ITALIA) Α 4 July 1997 (1997-07-04) cited in the application Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docudocument referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of malling of the international search report 19/10/2001 3 October 2001 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 European Patent Office, P.B. 58/18 Patential NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340–2040, Tx. 31/651 epo nl, Fax: (+31-70) 340–3016 Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

int inal Application No
PUI/EP 01/06736

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2766197	A	22-01-1999	FR AU BR CN WO EP JP PL	2766197 A1 8629798 A 9810722 A 1264397 T 9903909 A1 0996659 A1 2001510216 T 338122 A1	22-01-1999 10-02-1999 08-08-2000 23-08-2000 28-01-1999 03-05-2000 31-07-2001 25-09-2000
FR 2779730	Α	17-12-1999	FR AU CN WO EP	2779730 A1 4368499 A 1305505 T 9964496 A1 1086161 A1	17-12-1999 30-12-1999 25-07-2001 16-12-1999 28-03-2001
EP 0672703	A	20-09-1995	BE EP JP US	1008134 A3 0672703 A1 7268096 A 5859148 A	23-01-1996 20-09-1995 17-10-1995 12-01-1999
FR 2743077	А	04-07-1997	FR AU BR WO EP PL US	2743077 A1 1379297 A 9612358 A 9724388 A1 0869987 A1 327578 A1 6160080 A	04-07-1997 28-07-1997 13-07-1999 10-07-1997 14-10-1998 21-12-1998 12-12-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No PC ... P 01/06736

	<u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , , </u>		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
A. CLASSE CIB 7	MENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CO8L77/00 CO8L101/00 CO8L77/02 CO8G81/00 CO8G69/48	2 C08L77/06 C0	8683/00				
Selon la clas	Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB						
B. DOMAIN	IES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE						
Documentat CIB 7	Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)						
Documentat	Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche						
Base de doi	nnées électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réa	lisable, termes de recherche utilisés)				
WPI Da	ta, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal						
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS						
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication	des passages pertinents	no. des revendications visées				
Categorie	identification des documents dies, avec, le das echeant, i indication		ino. des revendreations vicees				
А	FR 2 766 197 A (NYLTECH ITALIA) 22 janvier 1999 (1999-01-22)						
Α	FR 2 779 730 A (NYLTECH ITALIA) 17 décembre 1999 (1999-12-17)	υ					
A	EP 0 672 703 A (DSM NV) 20 septembre 1995 (1995-09-20) cité dans la demande						
Α	FR 2 743 077 A (NYLTECH ITALIA) 4 juillet 1997 (1997-07-04) cité dans la demande						
		-					
Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles d	le brevets sont indiqués en annexe				
° Catégories	s spéciales de documents cités:	T* document ultérieur publié après la	date de dépôt international ou la				
	ent définissant l'état général de la technique, non Jéré comme particulièrement pertinent	date de priorité et n'appartenena technique pertinent, mais cité por ou la théorie constituant la base	ur comprendre le principe				
"E" docume	ont antáriour, mais publiá à la data da dápât international	X* document particulièrement pertine	ent; l'inven tion revendiquée ne peut				
"L" docume	ent pouvant jeter un doute sur une revendication de é ou cité pour déterminer la date de publication d'une	etre considerée comme nouvelle inventive par rapport au docume! Y' document particulièrement pertine					
"O" docum	citation ou pour une raison speciale (telle qu'indiquee) ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à	ne peut être considérée comme i lorsque le document est associé	impliquant une activité inventive à un ou plusieurs autres				
P docume	«position ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais rieurement à la date de priorité revendiquée	documents de même nature, cett pour une personne du métier &" document qui fait partie de la mên					
	elle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rap					
3	octobre 2001	19/10/2001					
Nom et adre	esse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé					
	Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31−70) 340−2040, Tx. 31 651 epo nl,	lorov A					
I	Fax: (+31-70) 340-3016	Leroy, A					

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCI/EP 01/06736

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	i	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2766197	A	22-01-1999	FR AU BR CN WO EP JP PL	2766197 A1 8629798 A 9810722 A 1264397 T 9903909 A1 0996659 A1 2001510216 T 338122 A1	22-01-1999 10-02-1999 08-08-2000 23-08-2000 28-01-1999 03-05-2000 31-07-2001 25-09-2000
FR 2779730	Α	17-12-1999	FR AU CN WO EP	2779730 A1 4368499 A 1305505 T 9964496 A1 1086161 A1	17-12-1999 30-12-1999 25-07-2001 16-12-1999 28-03-2001
EP 0672703	А	20-09-1995	BE EP JP US	1008134 A3 0672703 A1 - 7268096 A 5859148 A	23-01-1996 20-09-1995 17-10-1995 12-01-1999
FR 2743077	A	04-07-1997	FR AU BR WO EP PL US	2743077 A1 1379297 A 9612358 A 9724388 A1 0869987 A1 327578 A1 6160080 A	04-07-1997 28-07-1997 13-07-1999 10-07-1997 14-10-1998 21-12-1998 12-12-2000

DERWENT-ACC-NO: 2002-188302

DERWENT-WEEK: 200881

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Modified polyamides, used to produce

articles with good mechanical and

appearance properties, are obtained by

mixing molten polyamide with

macromolecular polyamide with star- or

H-shaped macromolecular chains

INVENTOR: PEDUTO N; SPERONI F ; ZHANG H

PATENT-ASSIGNEE: RHODIA ENG PLASTICS SARL[RHOD] ,

RHODIA ENG PLASTICS SRL[RHOD] , PEDUTO N[PEDUI] , SPERONI F[SPERI] , ZHANG H

[ZHANI]

PRIORITY-DATA: 2000FR-007706 (June 16, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
WO 0196474 A1	December 20, 2001	FR
FR 2810332 A1	December 21, 2001	FR
AU 200181837 A	December 24, 2001	EN
EP 1299478 A1	April 9, 2003	FR
KR 2003034097 A	May 1, 2003	KO
US 20040024115 A1	February 5, 2004	EN
JP 2004503648 W	February 5, 2004	JA
BR 200111841 A	March 2, 2004	PT
US 6930165 B2	August 16, 2005	EN
EP 1299478 B1	March 1, 2006	FR
DE 60117567 E	April 27, 2006	DE
DE 60117567 T2	October 5, 2006	DE
KR 545521 B1	January 24, 2006	KO

JP 4190882 B2 December 3, 2008 JA

DESIGNATED-STATES:	ΑE	AG	AL	AM	AT	AU	ΑZ	ВА	ВВ	ВG	BR	BY
	BZ	CA	СН	CN	CR	CU	CZ	DE	DK	DM	DZ	EE
	ES	FΙ	GB	GD	GE	GH	GM	HR	HU	ID	ΙL	IN
	IS	JP	ΚE	KG	ΚP	KR	ΚZ	LC	LK	LR	LS	LT
	LU	LV	MA	MD	MG	MK	MN	MW	MX	MZ	NO	NΖ
	PL	PT	RO	RU	SD	SE	SG	SI	SK	SL	T	J TM
	TR	TT	TZ	UA	UG	US	UZ	VN	YU	ZA	ZW	AT
	BE	СН	CY	DE	DK	EΑ	ES	FΙ	FR	GB	GH	GM
	GR	ΙE	ΙT	KE	LS	LU	MC	MW	MZ	NL	OA	PT
	SD	SE	SL	SZ	TR	TZ	UG	ZW	AL	ΑT	BE	СН
	CY	DE	DK	ES	FΙ	FR	GB	GR	ΙE	ΙT	LΙ	LT
	LU	LV	MC	MK	NL	PT	RO	SE	SI	TR	AT	BE
	СН	СҮ	DE	DK	ES	FΙ	FR	GB	GR	ΙE	ΙT	L I
	LU	MC	NL	PT	SE	TR						

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO2001096474A1	N/A	2001WO- EP06736	June 15, 2001
FR 2810332A1	N/A	2000FR- 007706	June 16, 2000
AU 200181837A	N/A	2001AU- 081837	June 15, 2001
BR 200111841A	N/A	2001BR- 011841	June 15, 2001
DE 60117567E	N/A	2001DE- 617567	June 15, 2001
DE 60117567T2	N/A	2001DE- 617567	June 15, 2001
EP 1299478A1	N/A	2001EP- 960313	June 15, 2001
EP 1299478B1	N/A	2001EP- 960313	June 15, 2001
EP 1299478A1	PCT Application	2001WO- EP06736	June 15, 2001

US20040024115A1	PCT Application	2001WO- EP06736	June 15, 2001
JP2004503648W	PCT Application	2001WO- EP06736	June 15, 2001
BR 200111841A	PCT Application	2001WO- EP06736	June 15, 2001
US 6930165B2	PCT Application	2001WO- EP06736	June 15, 2001
EP 1299478B1	PCT Application	2001WO- EP06736	June 15, 2001
DE 60117567E	PCT Application	2001WO- EP06736	June 15, 2001
DE 60117567T2	PCT Application	2001WO- EP06736	June 15, 2001
KR 545521B1	PCT Application	2001WO- EP06736	June 15, 2001
JP 4190882B2	PCT Application	2001WO- EP06736	June 15, 2001
JP2004503648W	N/A	2002JP- 510600	June 15, 2001
JP 4190882B2	N/A	2002JP- 510600	June 15, 2001
KR2003034097A	N/A	2002KR- 717183	December 16, 2002
KR 545521B1	N/A	2002KR- 717183	December 16, 2002
US20040024115A1	N/A	2003US- 311541	July 18, 2003
US 6930165B2	Based on	2003US- 311541	July 18, 2003

INT-CL-CURRENT:

TYPE IPC DATE

CIPP C08L77/00 20060101

CIPP	C08L77/00 20060101
CIPS	C08G69/00 20060101
CIPS	C08G69/48 20060101
CIPS	C08G69/48 20060101
CIPS	C08G69/48 20060101
CIPS	C08G81/00 20060101
CIPS	C08G81/00 20060101
CIPS	C08G83/00 20060101
CIPS	C08G83/00 20060101
CIPS	C08K3/00 20060101
CIPS	C08K3/34 20060101
CIPS	C08K7/04 20060101
CIPS	C08L101/00 20060101
CIPS	C08L101/00 20060101
CIPS	C08L101/00 20060101
CIPS	C08L77/00 20060101
CIPS	C08L77/02 20060101
CIPS	C08L77/02 20060101
CIPS	C08L77/02 20060101
CIPS	C08L77/06 20060101
CIPS	C08L77/06 20060101
CIPS	C08L77/06 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 0196474 A1

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Modified polyamide is obtained by mixing polyamide, in molten state, with macromolecular polyamide compound containing star- or H-shaped macromolecular chains.

DESCRIPTION - Modified polyamide is obtained by mixing in molten state at least (a) a compound (A) consisting of polyamide containing repeating units of formulae (I)

or (II); and (b) a compound (B) consisting of macromolecular polyamide with star- or H- shaped macromolecular chains

Compound (B) is obtained by either (i) copolymerization of lactame and/or aminoacid with multifunctional compound (C) and optional bi- or mono-functional compounds, or by (ii) mixing of, in molten state, a multifunctional compound (C) and polyamide of the type obtained by polycondensation of lactams and/or aminoacids. The multifunctional compound (C) comprises at least three reactive groups selected from amines, carboxylic acids and their derivatives, with the reactive groups being identical and having molar equivalent concentration in compound (B) of above 4%, (preferably above 8%).

INDEPENDENT CLAIMS are also included for: (1) a composition comprising a filler and a matrix consisting of the modified polyamide of the claim; (2) a macromolecular polyamide compound comprising linear or star-shaped macromolecular chains, obtained by copolymerization of lactam and/or aminoacid with multifunctional compounds (C), as described above, and optionally bi- or mono- functional compounds; and (3) use of macromolecular compound as claimed in the polymeric compositions.

R1, R2, R3 = hydrocarbon radicals optionally containing heteroatoms.

USE - In production of articles with excellent mechanical properties and good surface appearance, for use e.g. in car body parts.

ADVANTAGE - High mechanical strength and resistance is combined with exceptional surface appearance properties

such as brilliant shine or very high light reflectivity.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

ORGANIC CHEMISTRY

Preferred Composition: Molar equivalent concentration of reactive groups of (C) in compounds (A) and (B) is above 1%, and the weight content of compound (A) in a mixture of (A) and (B) is above 50%.

Preferred Process: Mixing in molten state is preferably done in extrusion apparatus, and the compound (B) is preferably obtained using process (ii); or it can be obtained using process (i) where the lactam is caprolactam. In process (ii), the polyamide is preferably polyamide 6.

Preferred Component: Multifunctional compound (C) has arborescent or dendritic structure, and has preferably formula (III). Compound (C) is preferably selected from 2,2,6,6-tetra- (beta-carboxyethyl) cyclohexanone, trimesic acid, 2,4,6-tri (aminocaproic acid) -1,3,5-triazine and 4-aminoethyl- 1,8-octane diamine.

R4-(-A-X-H)m (III)

A = covalent bond or 1-20C (preferably 1-8C) aliphatic hydrocarbon radical which may contain heteroatoms;

X = radical of formula (IV) or (V);

R4 = at least 2C linear, cyclic, aromatic or aliphatic hydrocarbon radical which can contain heteroatoms;

m = 3-8.

POLYMERS

Preferred Components: Compounds (A) is preferably selected from polyamide 6, polyamide 66, their

copolymers and mixtures. Macromolecular polyamide compound (B) has fluidity index in molten state (measured at 275 degreesC, under load 100 g, according to standard ISO 1133) above 100 g/10 minutes.

INORGANIC CHEMISTRY

Preferred Filler: In the composition comprising modified polyamide matrix and filler, the latter is selected from glass or carbon fibers, kaolin, wollastonite and talc, and amounts to 25-80 wt.% per wt. of composition.

TITLE-TERMS: MODIFIED PRODUCE ARTICLE MECHANICAL APPEAR
PROPERTIES OBTAIN MIX M<N POLYAMIDE
MACROMOLECULAR STAR SHAPE CHAIN

DERWENT-CLASS: A23

CPI-CODES: A05-F01B2; A05-F01D; A07-A03C; A08-R01; A10-E17; A11-A03;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018;
G2062*R D01 D60 F07 F35
G2084*R F71; P0635*R F70
D01; S9999 S1387; L9999
L2506*R; L9999 L2744 L2733;

P0055; M9999 M2153*R; M9999 M2028; L9999 L2391; L9999 L2028; L9999 L2517 L2506; S9999 S1434; H0099 H0011; H0011*R; H0102 H0011; P0646 P1934 P0635 F70 D01 D11 D10 D50 D86; P0691 P1934 P0635

F70 D01 D11 D10 D50 D92 E13

E00;

Polymer Index [1.2] 018; ND04; K9892; K9449; K9745*R; N9999 N6439; N9999 N5970*R; B9999 B5276*R; B9999

```
B3747*R; Q9999 Q9234 Q9212;
Q9999 Q9289 Q9212; B9999
B4400*R B4240; B9999 B4411
B4400 B4240; K9892;
Polymer Index [1.3] 018;
D01 D11 D10 D50 D60 D90 F09
F07 F38 F35; H0226;
Polymer Index [1.4] 018;
D01 D14 D13 D31 D76 D50 D60
D93 F23 F38 F35; H0226;
Polymer Index [1.5] 018;
D01 D11 D10 D23 D22 D76 D31
D45 D50 D95 F10 F07 F19 F38
F35; H0226;
Polymer Index [1.6] 018;
D01 D11 D10 D50 D90 F10 F07;
H0226;
Polymer Index [1.7] 018;
G3190 D00 F80 O* 6A Mg 2A Si
4A G3418 Ca R01541 108296
Si 4A R01949 129788; A999
```

147554; D00 F80 O* 6A Al 3A A237;

Polymer Index [1.8] 018; G2891 D00 Si 4A; D00 D09 C* 4A R05086 200716; A999 A419; S9999 S1070*R;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-058116